

A Potential Surface Protective Material of Cultural Relics: Photochromic Material

Hu Liu, Tao Liang

Center of Conservation of Xinjiang Cultural Heritage, Urumqi
Email: liuhu06@yeah.net

Received: Jun. 2nd, 2014; revised: Jun. 23rd, 2014; accepted: Jun. 28th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The photochromic material is a functional material, which has a potential application value for the information store, cell imaging, molecular switch, display, holographic anti-counterfeiting materials and information non-destructive readout. Repairing surface of the cultural relics dopes some photochromic material into the protection material to absorb strong ultraviolet ray and to improve the aging resistance on the surface of the cultural relics. The photochromic material may have the function of restoration and protection, and bring economic benefits. This paper presents the deficiency of the current cultural relics protection material, introduces some advantages and synthesis methods of photochromic materials, and discusses the possibility of the new material application in the cultural relics protection field.

Keywords

Cultural Relics Protection Material, Photochromic Material, Cultural Relics Restoration, Surface Protection

一类潜在的文物表面防护材料：光致变色材料

刘 虎, 梁 涛

新疆维吾尔自治区文物古迹保护中心, 乌鲁木齐
Email: liuhu06@yeah.net

收稿日期: 2014年6月2日; 修回日期: 2014年6月23日; 录用日期: 2014年6月28日

摘要

光致变色材料是一类具有特殊性能的功能材料，其在信息存储、细胞成像、分子开关、显示器材料、全息防伪及信息无损读出等方向有着潜在的应用价值。由于光致变色材料吸收强紫外线，因此在文物的表面修复过程中加入一些光致变色材料将提高文物表面的抗老化性和可再处理性，该材料有可能起到修复和保护的功能，进而带来经济效益。本文指出目前文物保护材料的不足之处，介绍一些光致变色材料的优点和合成方法，探讨这些新材料在文物保护方面应用的可能性。

关键词

文物保护材料，光致变色材料，文物修复，表面防护

1. 引言

文化是一个国家的灵魂之所在，而文物是一个国家文化的载体，因此文物的保护和修复工作是一个国家文化建设的一部分。文物一般都是人类在历史发展过程中遗留下来的遗物、遗迹，目前大多数文物暴露在自然界的复杂环境中，受到环境污染和酸雨的侵蚀。在这样的条件下，文物表面的文化痕迹将逐渐消失。虽然最有效的途径是人为的控制这些不利的环境因素，但是又不可能把那些易遭侵蚀的文物都转移到适宜保存的地方去，因此使用防护材料在文物表面进行处理是修复和保护的最佳方法。

随着文物面临消失的境况，一些新颖文物保护材料引起了广大研究者的极大关注。其中固体石蜡是最早使用的石材表面防护材料之一，但是它吸附灰、尘、易泛黄，极难渗入石材内部形成耐久性保护作用。以及后来的石灰水[1]、锌和铝的硬酯酸盐[2]、硫酸盐或磷酸盐[3]、硅溶胶之类，这些材料优点是寿命长，与岩石相容性较好，但是多数该类材料是利用溶液中的盐份在石材的孔隙中凝结或与石材发生化学反应，堵塞石材微孔隙以产生阻挡层或替代层，由于可溶性盐的结晶膨胀，许多情况下该类材料的使用反而加剧了石材的风化，进而起不到文物保护的作用。而现代的有机聚合物-环氧树脂[4]、丙烯酸树脂[5]、有机硅树脂[6]、有机氟聚合物[7]等由于具有较好的粘接性、防水性、抗酸碱性、单体或预聚体的良好的渗透性已被广泛应用于石材的保护和加固，但由于在野外强烈的日光暴晒和高温使有机防护材料容易老化，导致有机防护材料的有效寿命往往达不到文物保护的要求，并且失效后还可能对文物起破坏作用，文物本身亲水性与有机防护膜憎水性的矛盾也使石材表面层易受应力破坏和盐结晶破坏。随着科学技术的迅速发展，国内外研究者已经探索出一系列新的文物保护材料，其中光致变色材料由于吸收太阳光中强烈的紫外线并且与基底岩石相容性好，能在常温常压下化学合成，合成原料廉价等优点，有可能成为最有希望的新型文物保护材料[8]。

2. 光致变色材料的探索性研究和启示

随着科学技术快速发展，文物保护中应用的化学材料的发展也是日新月异，由无机材料发展到有机材料及复合材料。近十年来，一些发展潜力很大的新型保护材料如纳米材料和仿生材料也在不断被研究开发。然而光致变色材料有可能成为最有潜力的文物保护材料，但将该类材料的研究成果还没有与文物的表面的修复和保护联系起来。现存的光致变色材料有很多类型，例如：无机光致变色材料和有机光致变色材料。其中种类丰富的有机光致变色材料包括二芳基乙烯、俘精酸酐、螺吡喃、偶氮苯、螺恶嗪、吡啶啉酮类变色材料[9]-[13]，这类材料具有化学可修饰其结构致使该类材料性能发生变化，进而向着能保护文物材料的前景迈进。

这些成熟的研究成果给予文物保护材料一个新起点，即应用人工化学合成的光致变色材料来保护文物。其基本思路是通过文物的表面修复过程中加入一些光致变色材料，在文物表面形成一层很薄的防紫外线保护物质或者作为光致变色保护薄膜，这类由人工化学合成的光致变色材料的优点不仅仅能延长文物寿命且与岩石结合牢固，人们看好人工化学合成的光致变色材料是因为其能吸收太阳光中强烈的紫外线，以及能在原来的修复基础下实现的优越性，这样保护过程就不需要太昂贵的设备和苛刻的工作条件，也不需要过多地担心环境污染问题，从而为露天文物的施工带来了极大的方便，并且很可能大大降低防护工程的经济成本，因此在文物保护领域开展化学合成光致变色性能的保护材料研究具有非常诱人的前景。

3. 人工化学合成具有光致变色性能的防护材料展望

在科学技术高速发展的今天，材料的发展也是日新月异。高性能、低成本的新型材料不断涌现，这为文物保护材料的选择提供了更大的空间。若能准确及时地把这些性能优异的材料引入到文物保护当中来，将使我们的文物保护工作更科学、更有效。

选择文物保护材料的实际工作中，我们要将具有新性能的新材料引入到文物保护材料的体系中来。因此，文物保护过程中材料的选择和应用直接影响到保护工作的成效。如果材料选择不当，则不仅不能起到良好的保护效果，甚至会对文物造成破坏。由于文物保护工作的特殊性，在选择文物保护材料时，必须考虑材料的适用性、良好的抗老化性、良好的化学性能、资源和经济因素、可逆性原则。而本文选择的光致变色材料一般都是在其变色前的化合物A受到某种特定的波长的(通常为紫外光)光诱导下，发生光异构化反应得到其异构化产物B，而化合物A和B的吸收光谱分布在不同波段。B在另外特殊波长光的照射下或再经加热又可恢复到原来化合物A的颜色的化学现象。若将这类材料用于文物保护材料，其将表现出良好的可逆性或称为可再处理性，给将来的保护处理留下足够的发展空间[14]。

(1) 无机光致变色材料的应用

我们首选无机光致变色材料作为文物保护材料，由于其作为无机物具有寿命长，与文物相容性较好等特点，但是该类材料还具有吸收强烈紫外线，并且光照射后该类材料在另外特殊波长光的照射下或再经加热又可恢复到原来状态。这恰好符合我们选择文物保护材料的适用性、良好的抗老化性、良好的化学性能、资源和经济因素、可逆性原则。由于该类材料未在文物保护方面使用过，因此应该进行全面的了解和系统科学的室内外实验筛选过程，在此基础上确定选用该材料的可行性，为了使其更好地满足文物保护的需要和保护具有重要历史价值和科学、艺术价值的不可再生珍贵文物。

(2) 有机光致变色材料的应用

无机光致变色材料还是基于溶液中的盐份在石材的孔隙中凝结或与石材发生化学反应，填塞石材微孔隙以产生阻挡层或替代层，由于可溶性盐的结晶膨胀，无机光致变色材料的使用有可能反而加剧了文物的风化。而现代有机聚合物环氧树脂[4]，丙烯酸树脂[5]有机硅树脂[6]，有机氟聚合物[7]等具有较好的粘接性、防水性、抗酸性，以及其单体或预聚体的良好的渗透性，已被广泛应用于文物的保护和加固。因此有机小分子光致变色材料通过化学嫁接到有机聚合物骨架制备一类有机聚合物光致变色材料，该类材料在原有的基础上，具备了原有有机聚合物不具备地良好的抗老化能力、抗微生物能力、良好的化学性能、可逆性处理性能。该类材料在文物保护方面有着潜在的应用价值。

(3) 纳米级光致变色材料的应用

纳米技术是现代科技发展和突破的一大方向。而将纳米级光致变色材料用于文物修复和保护中，由于纳米扩大光致变色材料吸收光谱的比表面积，进一步提升光致变色材料的抗老化性、疏水透气性能及可逆性，改变尺寸甚至具有可适当调控的性能和结构。因此，纳米级光致变色材料是优良的表面防护材料，

在文物保护中有许多潜在的应用。

4. 结语

选择文物保护的材料，其实就是选用材料的某种或几种特殊性能，同时还要考虑材料对环境的适应性以及与文物的相容性。材料的成分不同其性能也不同；同种成分的材料，其结构和形貌不同，其材料性能也不同；同一种材料，在不同的环境条件下，对其性能的要求也是不同的。材料科学偏重研究材料的性能与材料的成分、内部结构和形貌等之间的区别和联系。而我们应用材料科学的研究方法：通过各种材料分析、检测的方法，找出材料的成分、内部结构以及组织状态等对材料性能的作用结果。因此，我们就可以通过改变原有材料及其成分、内部结构等手段，从而达到改善材料性能的目的，将其应用于文物保护工作之中。同时，材料科学还提供了十分完善的材料性能检测、评价的方法和手段，从而可以选择材料使用性能的基础上兼顾工艺、资源、经济等方面的综合因素，并且有效地指导在文物保护过程中的材料选择、组合及应用。

基金项目

新疆艺术中心丙烯画抢救性保护工程。

参考文献 (References)

- [1] Laurie, A.P. and Ranken, C. (1978) The preservation of decaying stone. *Journal of the Society of Chemical Industry*, **37**, 137-14.
- [2] Garrido, J.M. (1967) The portal of the monastery of santa maria de ripoll. *Monumentum*, **1**, 79-98.
- [3] Scott, G.G. (1981) Process as applied to rapidly decayed stone in westminsterabbey. *The Builder (London)*, **19**, 10.
- [4] Selwitz, C. (1992) Epoxy resins in stone conservation, research in conservation. Westland Graphics, Laurel, 7.
- [5] James, R.C. (1980) Stone consolidating materials: A status report. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington DC, 5.
- [6] Price, C.A. (1996) Stone conservation: An overview of current research. Getty Conservation Institute, Los Angeles, Publication Coordinator: Dinah Berland, Printed in the United States of America.
- [7] Adiletta, J.G. (1999) Hydrophobic oleophobic fluropolymer compositions. US patent 5981614.
- [8] 樊美公 (1997) 光子存储原理与光致变色材料. *化学进展*, **2**, 170-178.
- [9] Pang, S.C., Hyun, H., Lee, S., Jang, D., Lee, M.J., Kang, S.H. and Ahn, K.H. (2012) Photoswitchable fluorescent diarylethene in a turn-on mode for live cell imaging. *Chemical Communications*, **48**, 3745-3747.
- [10] Suzuki, K., Ubukata, T. and Yokoyama, Y. (2012) Dual-mode fluorescence switching of photochromic bisthiazolyl-coumarin. *Chemical Communications*, **48**, 765-767.
- [11] Tan, W.J., Li, X., Zhang, J.J. and Tian, H. (2011) A photochromic diarylethene dyad based on perylene diimide. *Dyes and Pigments*, **89**, 260-265.
- [12] Lee, E.M., Gwon, S.Y., Ji, B.C., Wang, S. and Kima, S.H. (2011) Photoswitching electrospun nanofiber based on a spironaphthoxazine-isophorone-based fluorescent dye system. *Dyes and Pigments*, **92**, 542-547.
- [13] Pu, S.Z., Jiang, D.H., Liu, W.J., Liu, G. and Cui, S.Q. (2012) Multi-addressable molecular switches based on photochromic diarylethenes bearing a rhodamine unit. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 3517-3526.
- [14] Hu, M., Kawauchi, S. and Satoh, M. (2002) Two-photon photochromism of two simple chromene derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **150**, 131-141.